

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 5 月 25 日 (25.05.2001)

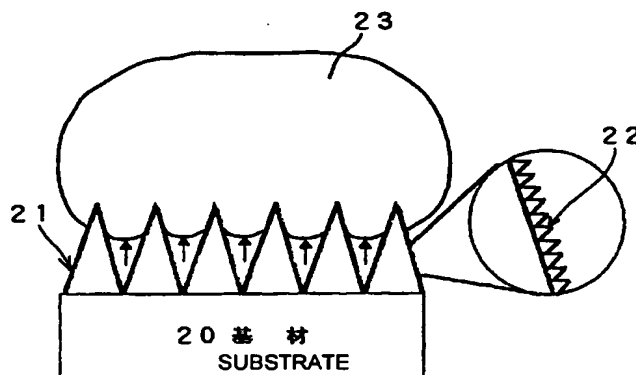
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/36190 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 3/30, C08K 3/18, C09D 201/00, 5/00, B05D 5/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07841
- (22) 国際出願日: 2000 年 11 月 8 日 (08.11.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/326093 1999 年 11 月 16 日 (16.11.1999) JP
特願2000/268026 2000 年 9 月 5 日 (05.09.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 先端科学技術インキュベーションセンター (CENTER FOR ADVANCED SCIENCE AND TECHNOLOGY INCUBATION, LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 新丸の内ビルディング6階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中島 章 (NAKAJIMA, Akira) [JP/JP]; 〒336-0022 埼玉県浦和市白幡4丁目20番1号 白幡西住宅4-102 Saitama (JP). 渡部俊也 (WATANABE, Toshiya) [JP/JP]; 〒251-0022 神奈川県藤沢市鵠沼海岸6丁目15番7号 Kanagawa (JP). 橋本和仁 (HASHIMOTO, Kazuhito) [JP/JP]; 〒244-0842 神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地2 ニューシティ本郷台D棟213 Kanagawa (JP). 藤嶋 昭 (FUJISHIMA, Akira) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県川崎市中原区中丸子710番地5 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 伴 俊光 (BAN, Toshimitsu); 〒160-0023 東京都新宿区西新宿8丁目1番9号 シンコービル 伴国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: STRUCTURE AND FILM HAVING SURFACE EXHIBITING HIGH HARDNESS AND PROVIDING HIGH SLIP-PAGE OF WATER, AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 高硬度高滑水性表面構造体、膜およびその製造方法



(57) Abstract: A structure and a film having a surface which exhibits high hardness and provides excellent slippage of water, characterized in that at least a part of the surface of a base structure having a first roughness further has a second roughness which is smaller than the first roughness. The structure or film has a surface which is markedly slippery for water drops and at the same time exhibits high hardness.

[続葉有]

WO 01/36190 A1



(57) 要約:

本発明の高硬度高滑水性表面構造体及び膜は、第１の表面粗さを有する基本構造体の表面の少なくとも一部に、第１の表面粗さよりも小さい第２の表面粗さが付与されていることを特徴とする。これにより優れた硬度、滑水性を有する表面構造体または膜を得ることができる。

明 細 書

高硬度高滑水性表面構造体、膜およびその製造方法

技 術 分 野

本発明は、構造制御が容易で、優れた滑水性と硬度とを同時に備えた表面構造
5 体、膜およびその製造方法およびそれに用いられる塗布剤に関する。

背 景 技 術

撥水性を有する固定表面において、固体平滑表面の液体に対するマクロなぬれ
性は一般に Young の式により以下のように記述される。

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

10 γ_{sv} 、 γ_{sl} 、 γ_{lv} は固体-気体、固体-液体、液体-気体間の表面（界面）自由
エネルギーで、 θ は接触角である。一般に多くの滑水性表面は、シリコンやフッ
素等で表面を処理することによって得られている。このような従来技術によって
平滑面から得られる滑水性表面は、水との接触角が $100 \sim 110^\circ$ 程度で、液
滴の転落角は 20 mg の液滴に対して $50 \sim 60^\circ$ 程度のものであった。そして
15 この処理は、衣料品や車のガラス、塗装面等に対して既に実用化されている。

この一方で、低エネルギー表面に適当な構造を持たせることにより、接触角 150° 以上の極めて高い撥水性（超撥水性）を備える表面が得られるということが知られている。粗さを付与した表面におけるぬれでは固体の表面エネルギーの寄与が大きくなり、親水性のものはより親水的に、撥水性のものはより撥水的に
20 なる。Wenzel [R. N. Wenzel, J. Phys. Colloid Chem., 53, 1466 (1949)] は以下のような式を提示し、粗さを有する撥水性固体表面でのぬれを表記した。

$$\cos \theta' = r (\gamma_{sl} - \gamma_{lv}) / \gamma_{lv} = r \cdot \cos \theta$$

θ と θ' はそれぞれ平滑面と粗面での接触角であり、 r は表面の粗さにより大きくなった実際の表面積を見かけの表面積で割ったものでラフネスファクターと呼ば
25 ばれる。Cassie [A. B. D. Cassie, Discuss. Farady Soc., 3, 11 (1948)] は液体との界面を固体と気体の複合相とし、それぞれの相からの寄与率が面積分率に依存すると仮定し、気体と水との接触角が 180° と近似できることを考慮して固液界面に空気が噛み込むことによる撥水性を以下のような式で記述した。

$$\cos \theta' = f_1 \cos \theta_1 + (1-f_1) \cos 180^\circ = f_1 \cos \theta_1 + f_1 - 1$$

f_1 、 θ_1 はそれぞれ液体との界面での固体の面積分率と、平滑固体表面での接触角である。Johnson Jr. と Dettre [R. E. Johnson Jr, and R. H. Dettre. Adv. Chem. Ser., 43, 112 (1963)] は、サインカーブでモデル的な単一モードでの粗さを想定し、これに対する撥水性（接触角）を理論的に計算した。彼らは平滑撥水面に表面粗さが加わると、まず Wenzel モードで撥水性が上昇し、ある粗さを越えたところから固体液体界面に空気を噛み込むようになって Cassie モードに移行することを予測し、更にワックスを混ぜた撥水コーティング材の実験から、このことを実証した。

このような粗さによる撥水性の強調により、接触角が 150° 以上の極めて高い撥水性（超撥水性）の表面が得られることが知られるようになり、製造方法について主に 1990 年以降、様々な研究が行われるようになった。

超撥水性表面は表面と水との接触面積を著しく小さくすることができるため、水を介した化学反応の進行や局部電池の形成、電気回線のショート、あるいは水素結合の形成を抑えることができる。このため着雪雨滴防止、防錆、電気絶縁性、水との抵抗軽減など様々な目的に対して、従来の平滑面から得られる、接触角 $100 \sim 110^\circ$ 程度の撥水性表面に比べ、より高い効果が期待できる。そしてその適用範囲は、自動車や新幹線等の乗り物の外装、船底塗料、外灯、台所及び台所用品、浴室や洗面所とその用品、漁業用網、ブイ、歯科用品、電気機器、住宅の床や外装、玄関ドア及びノブ、屋根、プール及びプールサイド、橋脚、門扉、ポスト、ベンチ、鉄塔、アンテナ、電線、ガレージ、テント、傘、レインコート、スポーツ用品およびスポーツ衣料、ヘルメット、靴や鞆などの皮革製品、カメラ、ビデオ、紙、スピーカー等の屋外拡声器や音響機器、カーテン、絨毯、ガソリンスタンド等の注油ノズル、精油所等の化学プラント、金属製工具類、釘やネジ、バケツ類等、広範囲に及ぶ。

従来このような超撥水膜は、単一モードの粗さあるいは、フラクタル的な表面構造により実現されてきた。しかしながら、この超撥水表面が高い滑水性を示すためには（わずかに数度の傾きで水滴が転落するほどにまで表面と水との抵抗を下げるためには）、表面が超撥水性を備えるというだけでは不十分であり、本発明者らが研究を行った結果では、超撥水性膜の表面を微細な凹凸構造とすることが

- 必要になる（特願平 1 1 - 2 9 4 6 3 6 号、Langmuir, v-16, 13, 5754(2000)）。この場合、表面構造が微細になり、硬度が低くなるという欠点があった。超撥水性と高滑水性、硬さを兼ね備えた超撥水材料は従来極めて設計が困難でありこれまでほとんど作製されていない。このため、多くの応用が期待されているにも関わらず、超撥水材料は実用化が遅れているのが現状である。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、構造制御が容易で、優れた硬度と滑水性とを同時に兼ね備えた超撥水表面構造体及び膜、並びにその製造方法、当該製造方法に用いられる塗布剤を提供することにある。

- 10 本発明においては、以下のような高硬度高滑水性表面構造体を提供する。

第 1 の表面粗さを有する基本構造体の表面の少なくとも一部に、第 1 の表面粗さよりも小さい第 2 の表面粗さが付与されている高硬度高滑水性表面構造体。

- このような構造体の作製には多孔質、針状、柱状、溝状等の基本構造に、コーティング、切削、研削、エッチング等により基本構造よりも小さい粗さを導入する。あらかじめ基本構造を持たない平滑な面であっても、切削などにより溝や柱を形成しつつ、同時に切削側面に適切な粗さを導入してもよい。

- また、本発明においては、超撥水性をさらに向上するために、基材の表面が、第 1 の表面粗さにて形成された第 1 の凹凸面と、第 1 の表面粗さよりも小さい第 2 の表面粗さにて第 1 の凹凸面上の少なくとも一部に形成された第 2 の凹凸面との二重表面粗さを有する面に形成されており、この下地層の少なくとも一部に撥水処理を行うことによって高硬度高滑水性膜を作製することを特徴とする。

- このような要求を満たす高硬度高滑水性膜の作製方法としては、たとえば、金属アルコキシド及び／又は一次粒子径 1 0 0 n m 以下のゾルと、溶媒中でこれらと分相し、且つ室温から 7 0 0 ° C までの温度で分解、燃焼、昇華する特性を有する物質が、溶剤に添加された溶液もしくはエマルションを作製し、これを用いて常温（室温）で膜を作製した後、室温から 7 0 0 ° C までの温度で一定時間保持し、上記物質を除去する方法を挙げることができる。更には、大きさ（粒子径）の異なる粒子の配合、あるいは、粒子の凝集径制御などでも上記要求を満たすことが可能である。

撥水处理は、フッ素やシリコン系の撥水剤またはこれらを適宜組み合わせたものを用いることが可能である。また、本発明に係る高硬度高滑水性表面構造体及び膜に自己清浄性を付与するために、前記多孔質の下地層に光触媒を含有させることも可能である。

5 より具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

(1) 実用的な硬度と高滑水性とを併せ持つ高硬度高滑水性膜。

(2) 次の特性を備える高硬度高滑水性膜。

接触角が 140° 以上、 7 mg の液滴の転落角が 30° 以下、並びに、硬度が鉛筆硬度でH以上。なお、転落角について言えば、好ましくは 20° 以下、より
10 好ましくは 15° 以下である。また、硬度について言えば、好ましくは鉛筆硬度で2H以上、より好ましくは鉛筆硬度で3H以上である。なお、これらの転落角及び硬度については、いずれも本発明を適用することにより達成できるものである。

(3) 第1の表面粗さを有する基本構造体の表面の少なくとも一部に、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さが付与されていることを特徴とする高硬度高
15 滑水性表面構造体。

(4) 第1の表面粗さを有する基本構造体の表面の少なくとも一部に、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さを付与し、かつ、少なくとも、その構造体表面の前記少なくとも一部に撥水層が形成されていることを特徴とする高硬度高滑
20 水性表面構造体。

(5) 第1の表面粗さを有する基本構造体の表面の少なくとも一部に、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さが付与されている構造を形成するため、切削により基本構造体表面の少なくとも一部に溝を形成することを特徴とする高硬度高滑水性表面構造体の製造方法。

25 (6) 第1の表面粗さを有する基本構造体の表面の少なくとも一部に、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さが付与されている構造を形成するため、基本構造体表面の少なくとも一部に研削、エッチングもしくはコーティングにより粗さを付与することを特徴とする高硬度高滑水性表面構造体の製造方法。

(7) 表面が、第1の表面粗さにて形成された第1の凹凸面と、第1の表面粗さ

よりも小さい第2の表面粗さにて第1の凹凸面上の少なくとも一部に形成された第2の凹凸面との二重表面粗さを有する面に形成されていることを特徴とする高硬度高滑水性膜。

(8) 第1の表面粗さが100nm～2μmの範囲にあり、第2の表面粗さが100nm未満である、(7)に記載の高硬度高滑水性膜。第2の表面粗さの下限値は特に限定しないが、該表面粗さによる凹部に空気を介在させて超撥水性をより向上させるという面、および、分相や微粒子含有を利用して第2の表面粗さを実用的に形成するという面からは、第2の表面粗さの下限値は1nm程度、より好ましくは3nm程度である。

10 (9) 第1の凹凸面が分相を用いて形成されたものであり、第2の凹凸面が、分相又は含有粒子を用いて形成されたものである(7)または(8)に記載の高硬度高滑水性膜。

(10) 第1の凹凸面が、より大きな粒子径の粒子または凝集粒子を用いて形成されたものであり、第2の凹凸面が、より小さな粒子径の粒子または一次粒子を用いて形成されたものである(7)または(8)に記載の高硬度高滑水性膜。

(11) 透明膜である、(7)から(10)のいずれかに記載の高硬度高滑水性膜。

(12) 表面の少なくとも一部に撥水層が形成されている、(7)から(11)のいずれかに記載の高硬度高滑水性膜。

20 (13) 光触媒が分散されている(1)、(2)、(7)～(12)のいずれかに記載の高硬度高滑水性膜。

このように光触媒(代表的には酸化チタン)を分散させることにより、本発明の高硬度高滑水性膜に自己清浄性(特願平11-294637号)を付与することができる。

25 (14) 光触媒が表面粗さの谷の部分に分散されていることを特徴とする(7)から(12)のいずれかに記載の高硬度高滑水性膜。

(15) 光触媒が分散されている(3)または(4)の高硬度高滑水性表面構造体。

(16) 光触媒が表面粗さの谷の部分に分散されていることを特徴とする(3)

または（４）の高硬度高滑水性表面構造体。

このような位置に光触媒を配することにより、生成したラジカルによる撥水膜の直接的な分解が低減され、光触媒の添加によるセルフクリーニング効果をより効果的に強調できる。

- 5 （１７）膜基材の原料液、所定の溶媒、前記膜基材の原料液が固化した後に除去される物質とで分相を形成したもの、及び一次粒子径１００ｎｍ以下のゾルからなる高硬度高滑水性膜形成用塗布剤の原液。

ここで、「膜基材の原料液」は、他の成分との間で分相を形成し得るものであって、かつ、最終的に得られる滑水性膜に実用的な硬度を与えることができるものであれば如何なるものであってもよく、一例としては、ゾルーゲル法の原料となる金属アルコキシドが挙げられる。また、「膜基材の原料液が固化した後に除去される物質」としては、室温から７００℃までの温度で除去される特性を有する物質（特に、室温から７００℃までの温度で分解、燃焼、昇華する特性を有する物質）を一例として挙げることができる。

- 10 （１８）金属アルコキシドと、一次粒子径１００ｎｍ以下のゾルと、所定の溶媒中でこれらと分相し且つ室温から７００℃までの温度で除去される特性を有する物質と、が溶剤に添加された溶液もしくはエマルジョンからなる、高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

「室温から７００℃までの温度で除去される特性」というのは、たとえば、かかる温度において分解、燃焼、昇華する特性のことを意味し、このような特性を備える物質群（たとえば、熱昇華性物質の一群）の中から、他の成分との間で分相を形成し得るものが適宜選択されることとなる。このようなものとしては、例えば有機ポリマー（一般に、これは熱によって分解・燃焼する）であって、金属アルコキシドに不溶で、エタノールや酢酸エチルなどの所定の溶媒に溶解するよ
25 うなものを挙げることができる。

（１９）前記ゾルがコロイダルシリカゾルからなる、（１８）に記載の高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

（２０）金属アルコキシドと、所定の溶媒中でこれと分相し且つ室温から７００℃までの温度で除去される特性を有する、分相状態での分散径が１００ｎｍ以上

の物質及び100nm未満の物質と、が溶剤に添加された溶液もしくはエマルジョンからなる、高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

(21)(18)から(20)のいずれかに記載の塗布剤を基材に塗布した後、室温から700℃までの温度範囲で熱処理することにより微小多孔質の下地層を形成し、この下地層の少なくとも一部分に撥水剤を塗布することによって前記基材上に高硬度高滑水性膜を形成する方法。

さらに本発明においては、以下のように異なる大きさの粒子を含有する塗布剤、およびその塗布剤を用いて高硬度高滑水性膜を形成する方法を適用することも可能である。

10 (22) 粒子径が100nm以上の粒子または凝集粒子と、粒子径が100nm未満の粒子または一次粒子とを含む、高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

(23) 上記(22)に記載の塗布剤を基材に塗布して、粒子径が100nm以上の粒子または凝集粒子により形成された、第1の表面粗さにて形成された第1の凹凸面と、粒子径が100nm未満の粒子または一次粒子により形成された、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さにて第1の凹凸面上に形成された第2の凹凸面との二重表面粗さを有する面をもつ下地層を形成し、この下地層の少なくとも一部分に撥水剤を塗布することによって基材上に高硬度高滑水性膜を形成する方法。

さらに本発明においては、以下のような方法を採用できる。

20 (24) 第1の表面粗さを有する第1の凹凸面と、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さで第1の凹凸面上の少なくとも一部に形成された第2の凹凸面との二重表面粗さを有する基材表面の少なくとも一部に撥水处理を施すことによって高硬度高滑水性膜を作製する方法。

(25) 第1の凹凸面が表面粗さ100nm~2μmであり、第2の凹凸面が表面粗さ100nm未満である、(24)に記載の方法。

(26) (21)から(25)のいずれかに記載の方法において、フッ素系の撥水剤を塗布することを特徴とする方法。

(27) (18)から(20)のいずれかに記載の塗布剤を用い、前記分相の状態の調整及び／又は熱処理工程の調整を行うことにより、最終的に得られる滑水

性膜の滑水性強度の調整及び／又は硬度の調整を行う方法。

図面の簡単な説明

- 図 1 は、実施例 1 に係る溶媒、金属アルコキシド、及びポリマーの 3 成分からなる 3 成分系の相図を示した図である。
- 5 図 2 は、実施例 1 に係る分相の形成スキームを示した図である。
- 図 3 は、実施例 1 に係る、想定された分相の状態を示した図である。
- 図 4 は、実施例 1 によって得られた微小多孔質の表面の SEM 写真を示した図である。
- 図 5 は、図 4 に示される微小孔の断面の想定図である
- 10 図 6 は、第 1 の凹凸面のみを有する基材を模式的に示した概略断面図である。
- 図 7 は、第 1 の凹凸面上に第 2 の凹凸面が形成された基材を模式的に示した概略断面図である。
- 図 8 は、実施例 2 によって得られた膜表面の SEM 写真を示した図である。
- 図 9 は、実施例 3 における表面の粗さと接触角との関係を示した図である。
- 15 図 10 は、実施例 4 によって得られた表面上での水滴の接触角を示した図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の理解を容易にするため実施の形態について具体的かつ詳細に説明する。

- 20 良好な滑水性を得るためには、傾斜した面を液滴が転落する際の前進接触角（液滴の前進側における接触角）と後退接触角（液滴の後退側における接触角）の差を小さくすることが望ましく、そのためには膜に一定以上の粗さを付与し、その面を撥水化して空気の噛み込みによる寄与を多くすることが効果的である（Johnson Jr., R. E. & Dettre, R. H. Contact Angle Hysteresis, I. Study of
- 25 f an Ideal Rough Surface, Adv. Chem. Ser., 43, 112-135, (1963)）。具体的には、良好な滑水性を得るためには表面構造を針状にすることが最も望ましい。このため今日まで多くの超撥水膜開発の研究が、針状の構造を指向して行われてきている。しかしながら針状の構造では個々の針の強度で全体の強度が支配され、微細な凹凸を持つ超撥水膜ではそのような構造では表面の硬度を維持することが

できない。このようなことに鑑みて本発明者らは、滑水性と撥水性を維持し、且つ膜に実用可能な硬度を持たせるために、膜表面の構造について鋭意検討を行った。その結果、一定の表面粗さを有する基本構造体の少なくとも一部に、その基本構造体の表面粗さより小さい粗さを付与し、更にその構造体表面全体の少なくとも一部に撥水層を形成することで高度な撥水性が得られることを発見した。

すなわち、本発明に係る高硬度高滑水表面構造体は、第1の表面粗さを有している基本構造体の表面の少なくとも一部に、その基本構造体表面の第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さを付与することにより、大きさの異なる2つ以上の粗さを組み合わせた表面形態を形成し、かつ、少なくとも、その基本構造体表面の前記少なくとも一部に撥水層が形成されているものからなる。ただし有機材料のようにその物自体が低い表面エネルギーを有する場合は、表面撥水層を形成すること無しでも、単に上記のような構造が形成できさえすれば、高硬度高滑水表面構造体となる。

本発明が適用できる撥水膜の基本構造は、多孔質状、針状、柱状、溝状等であり、このような基本構造に、コーティング、研削、切削、エッチング等で、基本構造よりも小さい粗さを導入する。あらかじめ基本構造を持たない平滑な面であっても、切削などにより溝や柱を形成しつつ、同時に切削面に適切な粗さを導入してもよい。小さな粗さを導入する効果は基本構造の形状や、基本構造中へ導入する場所により異なるが、山部の頂上や谷部の底部よりも山部から谷部への移行する部分、即ち側面や斜面部に導入すると、谷部に空気を巻き込み易くなり撥水性が上がりやすい。

この概念のポイントは2つの粗さを組み合わせることであり、単一の粗さで議論している Wenzel, Cassie, Johnson Jr., R. E. & Dettre らの考え方は根本的に異なる。また従来からフラクタル構造が高度な撥水に対して有効であることが知られているが、本発明の概念ではフラクタルのような構造の相似性を必要とせず、フラクタルより上位概念に位置する。

本発明においては、たとえば多孔層形成方法により基材の表面に、それ自体のみでは撥水性はやや低い硬度が得られやすい第1の凹凸面を形成し、その第1の凹凸面上にさらに細かい第2の凹凸面を形成した二重表面粗さを有する面を形

成する。この構造によって、さらに細かい空気介在層を形成して撥水性を一層高めつつ、第1の構造により高い表面硬度を同時に達成することが可能になる。第2の凹凸面を形成する第2の表面粗さを達成する方法としては、コロイダルシリカ等の微粒子を含有することによって形成する方法、前述の分相よりもさらに細かい分散径にて分相させた物質を、分解や燃焼、昇華により除去して、より細かい多孔構造を上のせする方法等を採用できる。この他、切削、研削、エッチング、コーティングなどでも可能である。更にはこのような膜の構造はイオンプレーティングなどによって基板上に形成してもよい。また屋外での使用時において撥水性を維持するためこのような膜には光触媒を分散させることができる。好ましくは0.5から10%程度で更に好ましくは表面の凹凸の谷の部分に分散することが望ましい。

〔撥水剤〕

撥水剤としては、フッ素やシリコン系の撥水剤またはこれらの組み合わせを用いることが可能であるが、フッ素を含有したものが表面エネルギーを低下させる効果が大きいため好ましく、特にフルオロアルキルシランが好ましい。この他、パーフルオロアルキルカルボン酸系、パーフルオロアルキルスルホン酸系、パーフルオロアルキルリン酸系等の表面処理剤、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）に代表される各種フッ素系樹脂、フッ化グラファイト、フッ化ピッチ等も使用可能である。

20 撥水处理は、微小多孔質の下地層同様、湿式法が効率やコストの点で最も優れるが、原料によっては蒸着法やスパッタ法で行うようにしてもよい。

〔光触媒〕

添加することが可能な光触媒材料としては主には酸化チタンであり、これに酸化錫、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化タングステン、酸化鉄、酸化銅のうち一種類若しくは複数を組み合わせて使用できる。これらの前駆体としては、これらの光触媒を加熱により生じる各種の無機、有機化合物が挙げられ、例えば酸化チタンの場合は水酸化チタン、チタンテトラプロポキシド等のチタンアルコキシド類、塩化チタン、硫化チタン、臭化チタン、ヨウ化チタン、ビスシクロペンタジエニルチタン、ジカルボニルビスシクロペンタジエニルチタン、クロロビ

スシクロペンタジエニルチタン、ジクロロビスシクロペンタジエニルチタン、ジメチルビスシクロペンタジエニルチタン、トリクロロシクロペンタジエニルチタン、テトラペンジルチタンなどが挙げられる。

- ここで、膜の構成体は大きさや溶解性の条件を満たしていれば、複数の物質を
5 組み合わせたものであってもよいが、例えば酸化チタン光触媒については有機撥水剤を分解する性質を備えているため、酸化チタン光触媒を膜に入れる場合にはその濃度を2 w t %程度に調整するか、または、シリコン、アルミニウム、ジルコニウム等の酸化物または水酸化物もしくはそれらの混合物で基材を構成し、これらの基材の0.5 ~ 10 w t %の範囲の量で酸化チタン光触媒を添加することが望ましい。光触媒の添加量がこれより多くなると光触媒活性は増加するが、撥水剤の耐久性は低下してしまうために接触角が短時間で低下することとなる。

〔用途〕

実用的な硬度と優れた滑水性を併せ持つ膜は、これまで適当なものが得られていなかったが、本発明によってそのような膜が提供される。

- 15 本発明に係る実用的な硬度と優れた滑水性を併せ持つ膜は、自動車や新幹線等の乗り物の外装、船底塗料、外灯、台所及び台所用品、浴室や洗面所とその用品、漁業用網、ブイ、歯科用品、電気機器、住宅の床や外装、玄関ドア及びノブ、屋根、プール及びプールサイド、橋脚、門扉、ポスト、ベンチ、鉄塔、アンテナ、電線、ガレージ、テント、傘、レインコート、スポーツ用品およびスポーツ衣料、
20 ヘルメット、靴や鞆などの皮革製品、カメラ、ビデオ、紙、スピーカー等の屋外拡声器や音響機器、カーテン、絨毯、ガソリンスタンド等の注油ノズル、精油所等の化学プラント、金属製工具類、釘やネジ、バケツ類等、広範囲に及ぶ応用が考えられる。

実 施 例

- 25 以下、本発明の実施例を示す。

まず、高硬度高滑水性膜の実施例を示す。この実施例は、図1に示される3成分系の相図中の分相域内に入るように、溶媒、金属アルコキシド、及びポリマーの3成分の濃度を調整し、図2に示されるスキームに従って、分相を形成した。得られた分相は不均一系であり、図3に示されるように、アルコール（溶媒）と

アルコキシドが溶解し合ったもののの中にポリマーの微小粒子が分散したものが形成されたと考えられる。また、さらにシリカゾルを形成していたシリカ微粒子（たとえば、コロイダルシリカ）が分散していたと考えられる。

上記のような分相状態にある塗布剤を熱処理することにより、当該塗布剤の固化とポリマーの除去を行い、撥水処理を行った結果、図 4 に示されるような微小孔が多数存在する表面（微小多孔質の表面）が得られた（SEM 写真）。なお、この微小孔の断面は、図 5 に示されるようなクレーター状微小孔 1 を有する基材表面 2 が形成されたと考えられる。

上記のようなクレーター状の微小孔 1 による基材表面の凹凸に、シリカゾルを添加し、コロイダルシリカ等の微粒子を含有させることにより、上記表面凹凸上にさらに微小な凹凸を上のせすることができる。このさらなる微小凹凸形成は、分相を用いる方法によっても形成可能であり、上記クレーター状の凹凸形成用の分散ポリマーに比べ、さらに細かな分散径の分相形成物質を含有させ、それを熱処理によって除去することによっても形成可能である。

すなわち図 6 にモデル図を示すように、基材 10 の表面に、たとえば上述したようなクレーター状の微小孔による第 1 の凹凸面 11 のみを形成した場合には、その個々の凹凸部における斜面 12 は比較的フラットな面になるものの、液滴 13 に対し優れた撥水性を呈する。

これに対し図 7 にモデル図を示すように、基材 20 の表面に、たとえば上述したようなクレーター状の微小孔による第 1 の凹凸面 21 に加え、その上により細かい第 2 の凹凸面 22 を形成すると、液滴 23 に対しさらに優れた撥水性を発揮できるようになる。

実施例 1

エタノール 20 g、テトラエチルオルソシリケート（TEOS）2 g、塩酸 1.2 g を 36 時間混合し、加水分解した。この一方で、アクリルポリマーをエタノールに溶解し、固形分 5.4% に調整した。そして、このアクリルポリマー／エタノール溶液を、TEOS の溶液に 4 g 添加し、更にエタノールを 4 g 添加した後、これにシリカゾル（コロイダルシリカ）0.12 g 添加することによって塗布液を調製した。この塗布液は、加水分解 TEOS エタノール溶液中にアクリルポリマーが

分散した分相を形成していた。

この分相塗布液をパイレックスガラス上に1500回転でスピンコートし、コート乾燥のサイクルを5回繰り返した後、500℃で30分焼成した。このようにして得られた膜には、当量の水で加水分解したフルオロアルキルシランを熟成
5 CVD法でコートすることによって撥水处理を施し、滑水性膜を作製した。

得られた滑水性膜は、平均細孔径1 μ mのクレーター状の微小多孔構造を有しており、さらにその上にコロイダルシリカによるさらに細かい微小凹凸が形成されており、接触角は152°で、7mgの液滴の転落角が6.5°、鉛筆硬度でHの硬度を備える高硬度高滑水性膜であった。

10 比較例 1

アセチルアセトンアルミニウムのエタノール溶液(2.37wt%)に硝酸含有ペーマイト0.24wt%を分散したゾルをパイレックスガラス上にスピンコートで塗布した後、500℃のホットプレート上で20秒間焼成するというサイクルを5回繰り返し、透明膜を作製した。この透明膜を、当量の水で加水分解したフルオロアルキルシランの2%メタノール溶液に40分間を浸した後、140℃で20分間乾燥して撥水处理を行って滑水性膜を得た。
15

得られた滑水性膜は、平均細孔径200nmの微小多孔構造を有しており、その接触角は155℃であったが、7mgの液滴の転落角は30°程度であり、その硬度は鉛筆硬度で3Bであった。

20 比較例 2

アクリルポリマーを添加しないで調製したということ以外は上記実施例1に係る塗布剤と同一の組成の塗布剤を単独で調製し、上記実施例と同じ方法で成膜及び撥水处理を行った。

得られた膜は、緻密透明で、硬度は鉛筆硬度で3Hと高く、接触角は133°であったが、90°に膜を傾けても7mgの液滴は転落せず、滑水性が発現していなかった。
25

実施例 2

エタノール：10g、濃HCl：0.6g、テトラエチルオルソシリケート：1.0gを19時間混合し、これにメチルエチルケトン(MEK)に親和性を示

す市販のシリカゾル（粒径：15 nm）を添加して1500 rpmでスピンコートを行った。これに熱CVDで実施例1と同様の方法で撥水处理を行ったところ、水の接触角152°、7 mgの液滴の転落角30°、鉛筆硬度3Hの高硬度超撥水膜が得られた。この膜は1次粒径15 nmのシリカゾルが600 nmの団粒構造を2次的に形成した二重粗さ構造となっていた。SEM写真を図8に示す。

比較例 3

実施例2のMEK系シリカゾルの代わりに、エタノール中での分散性に優れたアルコール系シリカゾル（粒径：15 nm）を用いた。その結果、接触角は131°どまりで7 mgの液滴は90°傾けても転落しなかった。

10 実施例 3

シリコンウエハーにダイシングソーと厚さ45ミクロンの刃を用いて切削間隔85、105、125、145ミクロンで様々な深さで縦横両方向からの切削を行い、溝を十字に入れた構造を形成した。これに当量の水で加水分解したヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランの2%加水分解メタノール溶液を250℃、30分の条件で気相を介してコーティングした。

得られた表面のラフネスファクターは溝の側面がシリコンウエハと同等程度に平滑であると仮定し、溝の側面の面積を幾何学的に計算することで算出した。計算されたラフネスファクターに対する、実際に得られた接触角の変化を図9に示す。溝を入れない場合の撥水处理後のシリコンウエハーの接触角は117°であった。図中の実線はこの撥水面に溝を切って粗さを導入した場合のWenzelのモードでの計算上の接触角変化を示している。切削間隔85、105、125、145ミクロンで切削を行うと実質的な溝の幅は5ミクロン程度異なってくるが、十分に深い溝を形成した場合、溝の側面の濡れを無視した固体液体接触面積分率はそれぞれ0.21、0.26、0.32、0.44となり、それから計算されるCassieのモードでの接触角の値はそれぞれ153°、149°、146°、139°となる。図1において溝の切り込みが浅い、即ち粗さの少ない（ラフネスファクターの低い）領域でWenzelのモードでの計算値より高い接触角が得られている部分があり、その値はCassieモードから予想される角度に近い。更にこの表面上の水滴の横方向からの観察により、これらは固体液体界面に既に空気を噛み込んでおり、Cassieモードが寄与して

いることが確認された。これはダイシングソーで導入した溝の側面に粗さが付与されて撥水性が高まり、そのため溝に空気を噛み込みやすくなったためである。この粗さは数ミクロンのダイヤモンドから導入されたものであり切削した溝の大きさよりは小さい。即ち溝の側面に微細な粗さを導入することで浅い溝に空気を
5 噛み込ませることが可能となり、Cassie モードが働くようになるため撥水状態を得ることができるためである。

実施例 4

シリコンウェハーに溝幅 90 ミクロン、切削間隔 125 ミクロンで 50 ミクロンの深さで溝を縦横に形成し、実施例 3 と同じ条件で撥水处理を行った。得られた構造上の水滴を図 10 に示す。この構造では切削面が平滑であるとした場合、ラフ
10 ネスファクターは約 1.4 となる。図 9 に示す Wenzel のモードから予想される接触角のラインでは接触角は 135° 程度であるが実測ではそのラインより左にそれ、遙かに高い値 (153°) となり、界面に空気を噛み込んでいた。

上記各実施例からも明らかなように、本発明によれば、制御された構造の高硬
15 度高滑水性膜を容易に作製することができる。これは各種の工業製品に好適に使用可能であり、広範囲の用途に寄与するものである。

また、本発明によれば、撥水性に優れた表面構造が容易に作製できる。これは各種の工業製品に好適に使用可能であり、超撥水技術をより広範囲の用途に適用する上で重要である。

20 産業上の利用可能性

本発明の高硬度高滑水性構造体及びその膜は、実用的な硬度と高滑水性とを併せ持つので、さらに、本発明の撥水性表面構造体によれば、所望の表面部位に容易に優れた撥水性をもたせることができるので、本発明を、高滑水性、高撥水性が望まれる各種分野に好適に利用することができる。利用可能な分野は、自動車
25 や新幹線等の乗り物の外装、船底塗料、外灯、台所及び台所用品、浴室や洗面所とその用品、漁業用網、ブイ、歯科用品、電気機器、住宅の床や外装、玄関ドア及びノブ、屋根、プール及びプールサイド、橋脚、門扉、ポスト、ベンチ、鉄塔、アンテナ、電線、ガレージ、テント、傘、レインコート、スポーツ用品およびスポーツ衣料、ヘルメット、靴や鞆などの皮革製品、カメラ、ビデオ、紙、スピー

カー等の屋外拡声器や音響機器、カーテン、絨毯、ガソリンスタンド等の注油ノズル、精油所等の化学プラント、金属製工具類、釘やネジ、バケツ類等、広範囲に及ぶ。

5

10

15

20

25

請求の範囲

1. 実用的な硬度と高滑水性とを併せ持つ高硬度高滑水性膜。
2. 以下の特性を備える高硬度高滑水性膜。
- 5 接触角が 140° 以上、
7 mg の液滴の転落角が 30° 以下、並びに、硬度が鉛筆硬度でH以上。
3. 第1の表面粗さを有する基本構造体の表面の少なくとも一部に、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さが付与されていることを特徴とする高硬度高滑水性表面構造体。
- 10 水性表面構造体。
4. 第1の表面粗さを有する基本構造体の表面の少なくとも一部に、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さを付与し、かつ、少なくとも、その構造体表面の前記少なくとも一部に撥水層が形成されていることを特徴とする高硬度高滑水性表面構造体。
- 15 性表面構造体。
5. 第1の表面粗さを有する基本構造体の表面の少なくとも一部に、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さが付与されている構造を形成するため、切削により基本構造体表面の少なくとも一部に溝を形成することを特徴とする高硬度高滑水性表面構造体の製造方法。
- 20 滑水性表面構造体の製造方法。
6. 第1の表面粗さを有する基本構造体の表面の少なくとも一部に、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さが付与されている構造を形成するため、基本構造体表面の少なくとも一部に研削、エッチングもしくはコーティングにより粗さを付与することを特徴とする高硬度高滑水性表面構造体の製造方法。
- 25 性を付与することを特徴とする高硬度高滑水性表面構造体の製造方法。
7. 表面が、第1の表面粗さにて形成された第1の凹凸面と、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さにて第1の凹凸面上の少なくとも一部に形成された第2の凹凸面との二重表面粗さを有する面に形成されていることを特徴とする高硬

度高滑水性膜。

8. 第1の表面粗さが100nm～2μmの範囲にあり、第2の表面粗さが100nm未満である、請求項7に記載の高硬度高滑水性膜。

5

9. 第1の凹凸面が分相を用いて形成されたものであり、第2の凹凸面が、分相又は含有粒子を用いて形成されたものである、請求項7または8に記載の高硬度高滑水性膜。

10 10. 第1の凹凸面が、より大きな粒子径の粒子または凝集粒子を用いて形成されたものであり、第2の凹凸面が、より小さな粒子径の粒子または一次粒子を用いて形成されたものである、請求項7または8に記載の高硬度高滑水性膜。

11. 透明膜である、請求項7から10のいずれかに記載の高硬度高滑水性膜。

15

12. 表面の少なくとも一部に撥水層が形成されている、請求項7から11のいずれかに記載の高硬度高滑水性膜。

13. 光触媒が分散されている、請求項1、2、7～12のいずれかに記載の高
20 硬度高滑水性膜。

14. 光触媒が表面粗さの谷の部分に分散されていることを特徴とする、請求項7から12のいずれかに記載の高硬度高滑水性膜。

25 15. 光触媒が分散されている、請求項3または4の高硬度高滑水性表面構造体。

16. 光触媒が表面粗さの谷の部分に分散されていることを特徴とする、請求項3または4の高硬度高滑水性表面構造体。

17. 膜基材の原料液、所定の溶媒、前記膜基材の原料液が固化した後に除去される物質とで分相を形成したもの、及び一次粒子径100nm以下のゾルからなる高硬度高滑水性膜形成用塗布剤の原液。

- 5 18. 金属アルコキシドと、一次粒子径100nm以下のゾルと、所定の溶媒中でこれらと分相し且つ室温から700℃までの温度で除去される特性を有する物質と、が溶剤に添加された溶液もしくはエマルジョンからなる、高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

- 10 19. 前記ゾルがコロイダルシリカゾルからなる、請求項18に記載の高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

20. 金属アルコキシドと、所定の溶媒中でこれと分相し且つ室温から700℃までの温度で除去される特性を有する、分相状態での分散径が100nm以上の物質及び100nm未満の物質と、が溶剤に添加された溶液もしくはエマルジョンからなる、高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。
- 15

21. 請求項18から20のいずれに記載の塗布剤を基材に塗布した後、室温から700℃までの温度範囲で熱処理することにより微小多孔質の下地層を形成し、この下地層の少なくとも一部分に撥水剤を塗布することによって前記基材上に高硬度高滑水性膜を形成する方法。
- 20

22. 粒子径が100nm以上の粒子または凝集粒子と、粒子径が100nm未満の粒子または一次粒子とを含む、高硬度高滑水性膜形成用の塗布剤。

25

23. 上記請求項22に記載の塗布剤を基材に塗布して、粒子径が100nm以上の粒子または凝集粒子により形成された、第1の表面粗さにて形成された第1の凹凸面と、粒子径が100nm未満の粒子または一次粒子により形成された、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さにて第1の凹凸面上に形成された第

2の凹凸面との二重表面粗さを有する面をもつ下地層を形成し、この下地層の少なくとも一部分に撥水剤を塗布することによって基材上に高硬度高滑水性膜を形成する方法。

- 5 24. 第1の表面粗さを有する第1の凹凸面と、第1の表面粗さよりも小さい第2の表面粗さで第1の凹凸面上の少なくとも一部に形成された第2の凹凸面との二重表面粗さを有する基材表面の少なくとも一部に撥水处理を施すことによって高滑水性膜を作製する方法。

- 10 25. 第1の凹凸面が表面粗さ100nm～2μmであり、第2の凹凸面が表面粗さ100nm未満である、請求項24に記載の方法。

26. 請求項21から25のいずれかに記載の方法において、フッ素系の撥水剤を塗布することを特徴とする方法。

15

27. 請求項18から20のいずれかに記載の塗布剤を用い、前記分相の状態の調整及び／又は熱処理工程の調整を行うことにより、最終的に得られる滑水性膜の滑水性強度の調整及び／又は硬度の調整を行う方法。

20

25

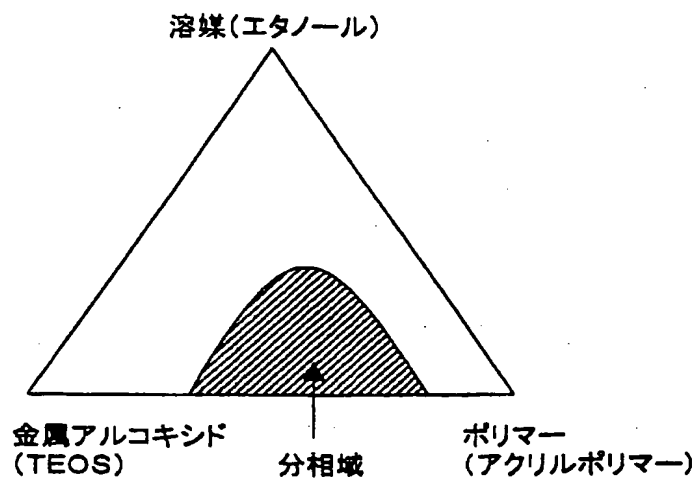
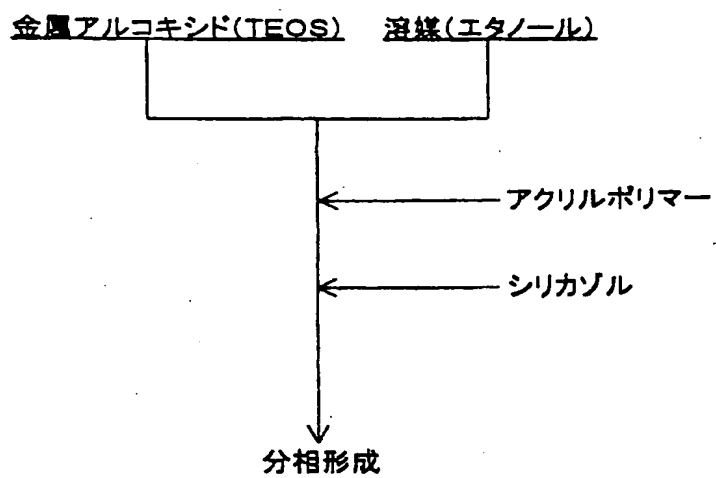
1/5
FIG. 1

FIG. 2



2/5
FIG. 3

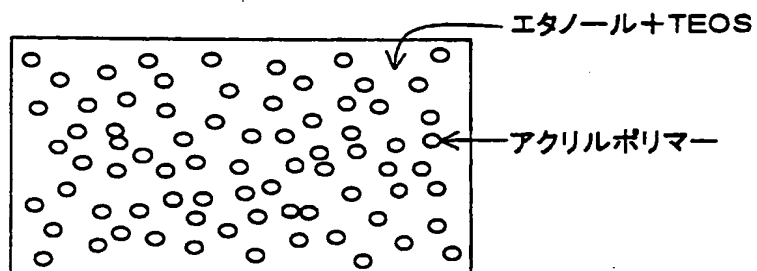
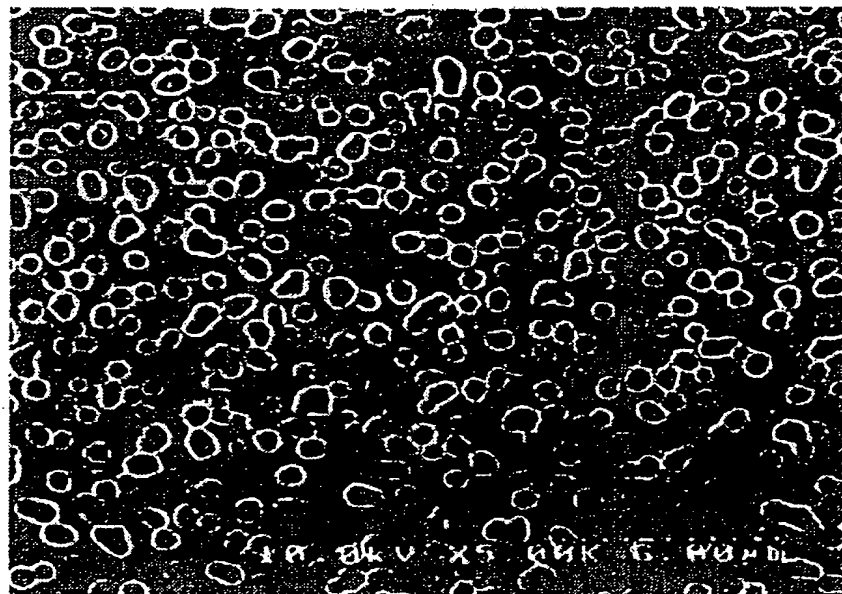


FIG. 4



3/5
FIG 5

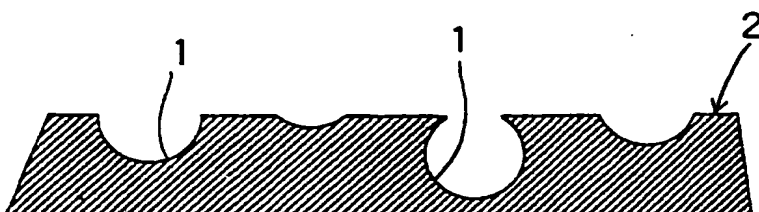
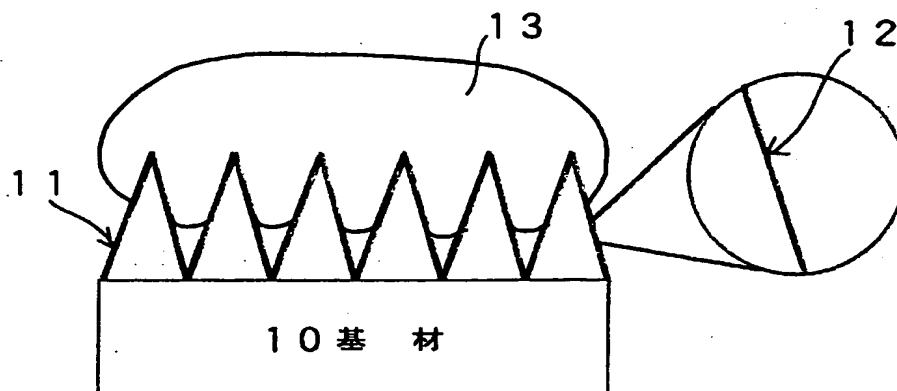


FIG 6



4/5
FIG. 7

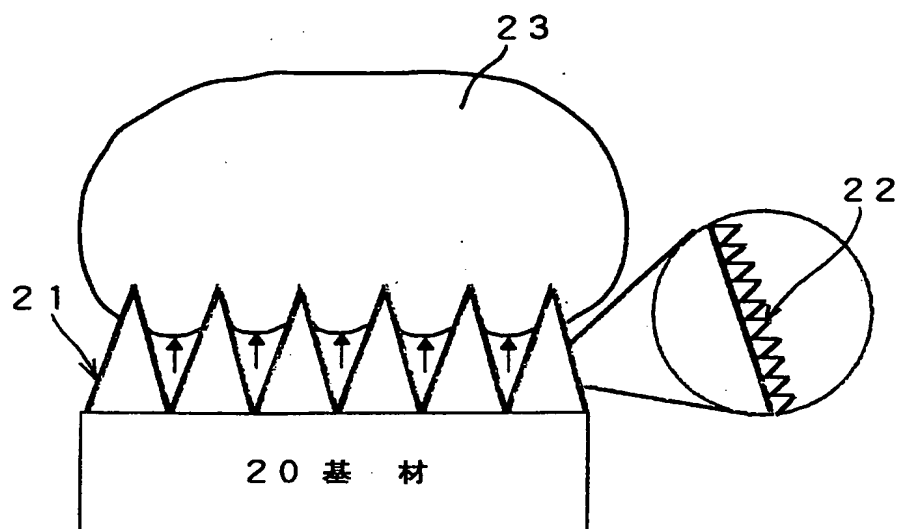
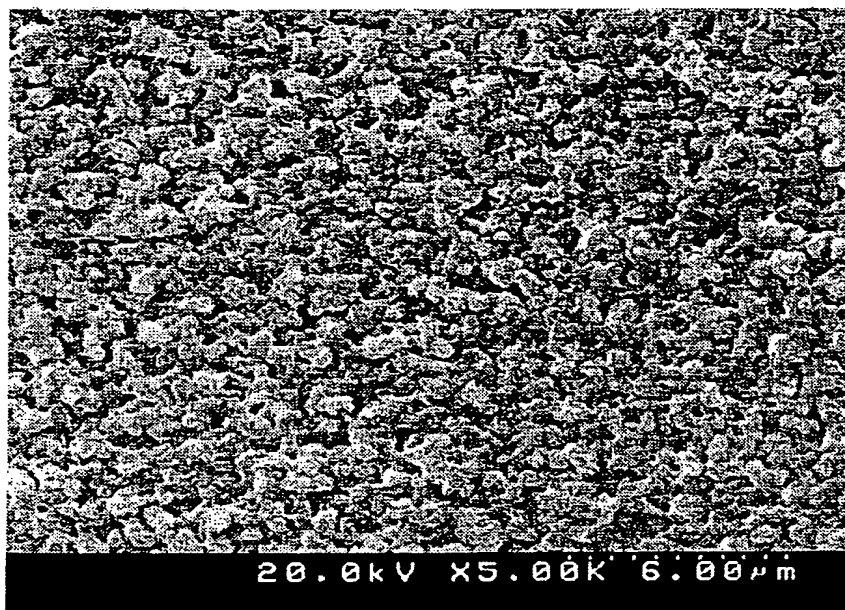


FIG. 8



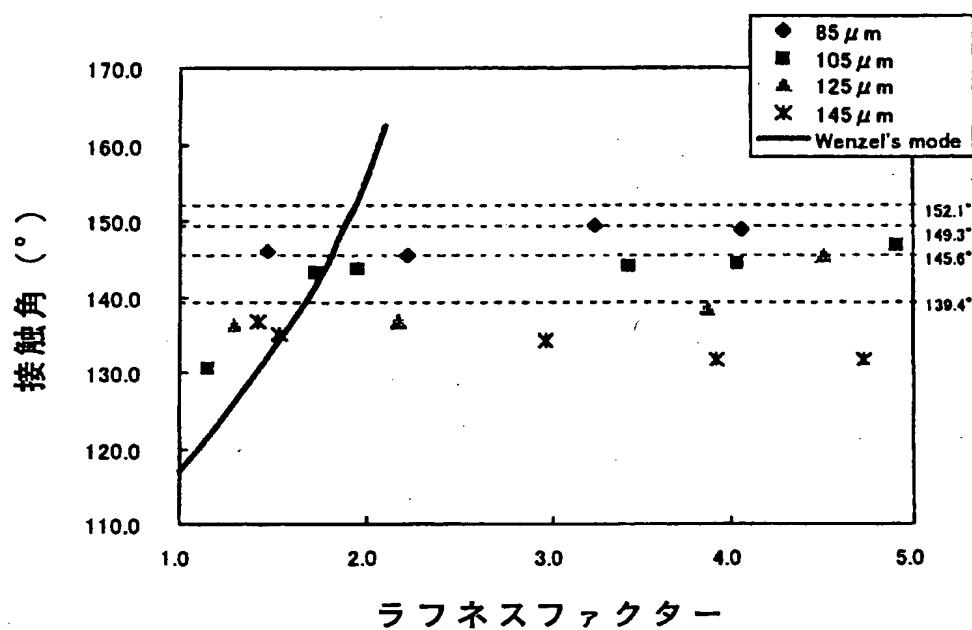
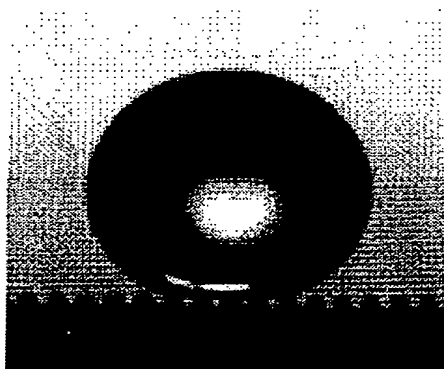
5/5
FIG. 9

FIG. 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B3/30, C08K3/18, C09D201/00, C09D5/00
B05D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00, C08K3/18, C09D1/00-201/10
B05D1/00-7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-156282, A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 16 June, 1998 (16.06.98) (Family: none)	1-7
X	JP, 11-172455, A (Kansai Shin Gijutsu Kenkyusho K.K.), 29 June, 1999 (29.06.99) (Family: none)	1-4, 7-12, 17-27
X	JP, 7-328532, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95) (Family: none)	1-4, 7-12, 17-27
X	JP, 9-279056, A (Hitachi, Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97) & US, 6068911, A	1-4, 7-12, 17-27
X	JP, 4-45181, A (Matsushita Refrig. Co., Ltd.), 14 February, 1992 (14.02.92) (Family: none)	1, 2
X	JP, 10-263474, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 06 October, 1998 (06.10.98) & US, 6042948, A	1-6
X	JP, 8-323285, A (Kobe Steel, Ltd.), 10 December, 1996 (10.12.96) (Family: none)	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 February, 2001 (02.02.01)

Date of mailing of the international search report
13 February, 2001 (13.02.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07841

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-195126, A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 30 July, 1996 (30.07.96) (Family: none)	1-4
X	JP, 4-288349, A (Kyushu Matsushita Electric Co., Ltd.), 13 October, 1992 (13.10.92) & EP, 493747, B1 & US, 5437894, A	1-7, 9-12
X	JP, 5-115845, A (Matsushita Refrig. co., Ltd.), 14 May, 1993 (14.05.93) (Family: none)	1-4, 7-12, 17-27
X	JP, 11-91024, A (Hitachi, Ltd.), 06 April, 1999 (06.04.99) (Family: none)	1-4, 13-16
X	JP, 11-300270, A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO. LTD.), 02 November, 1999 (02.11.99) & CN, 1239128, A	1-8, 13-16

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/07841

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ B32B3/30, C08K3/18, C09D201/00, C09D5/00 B05D5/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ B32B1/00-35/00, C08K3/18, C09D1/00-201/10 B05D1/00-7/26		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 10-156282, A (セイミケミカル株式会社) 16. 6月. 1998 (16. 06. 98) ファミリーなし	1-7
X	J P, 11-172455, A (株式会社関西新技術研究所) 29. 6月. 1999 (29. 06. 99) ファミリーなし	1-4, 7-12, 17- 27
X	J P, 7-328532, A (積水化学株式会社) 19. 12月. 1995 (19. 12. 95) ファミリーなし	1-4, 7-12, 17- 27
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 02. 02. 01	国際調査報告の発送日 13.02.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 川端 康之 印	4S 9156
電話番号 03-3581-1101 内線 3430		

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

BEST AVAILABLE COPY

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-279056, A (株式会社日立製作所) 28. 10 月. 1997 (28. 10. 97) & US, 6068911, A	1-4, 7-12, 17- 27
X	JP, 4-45181, A (松下冷機株式会社) 14. 2月. 19 92 (14. 02. 92) ファミリーなし	1, 2
X	JP, 10-263474, A (松下電器産業株式会社) 6. 10 月. 1998 (06. 10. 98) & US, 6042948, A	1-6
X	JP, 8-323285, A (株式会社神戸製鋼所) 10. 12 月. 1996 (10. 12. 96) ファミリーなし	1, 2
X	JP, 8-195126, A (三井造船株式会社) 30. 7月. 1996 (30. 07. 96) ファミリーなし	1-4
X	JP, 4-288349, A (松下電器株式会社) 13. 10月. 1992 (13. 10. 92) & EP, 493747, B1 & US, 5437894, A	1-7, 9-12
X	JP, 5-115845, A (松下冷機株式会社) 14. 5月. 1 993 (14. 05. 93) ファミリーなし	1-4, 7-12, 17- 27
X	JP, 11-91024, A (株式会社日立製作所) 6. 4月. 1 999 (06. 04. 99) ファミリーなし	1-4, 13-16
X	JP, 11-300270, A (松下電気産業株式会社) 2. 11 月. 1999 (02. 11. 99) & CN, 1239128, A	1-8, 13-16